

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

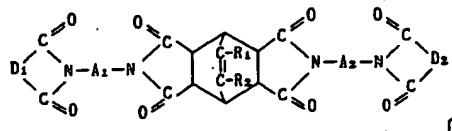
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

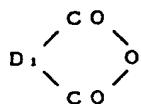


(II)

[式中、R₁、R₂は、H、-CH₃、-C₂H₅、
-C₆H₅の中のいずれかであり、お互いに同じであつても異なつてもよい。また、A₁、
A₂は、-、-、の中のいずれかであり、お互いに同じであつても

(3)

-O-C₆H<sub>4-C₆H<sub>4-O-C₆H<sub>4-C₆H<sub>4-O-C₆H<sub>4-C₆H<sub>4-O-、
-N=N-、-CH=CH-、-CH=N-の中のいずれかである。)、
、の中のいずれかであり、お互いに同じであつても異なつてもよい。)で表わされるアミノ基環状イミド系化合物と、一級式〔IV〕及び／又は〔V〕



(IV)

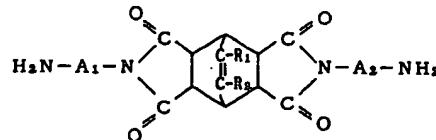
[式中、D₁は、
、
は、
(Z)_nは水素、メチル基またはハロ

ロゲン原子であり、nは1～4である。]で示

(5)

異なつてもよい。また、D₁、D₂は、エチレン性不饱和二重結合をもつ基であり、お互いに同じであつても異なつてもよい。]で表わされる付加反応型イミド系化合物。

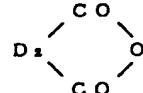
3. 一般式〔III〕



[式中、R₁、R₂は、H、-CH₃、-C₂H₅、
-C₆H₅の中のいずれかであり、お互いに同じであつても異なつてもよい。また、A₁、
A₂は、-、-、の中のいずれかであり、お互いに同じであつても

(4)

されるエチレン性不饱和ジカルボン酸無水物および一般式〔IV〕



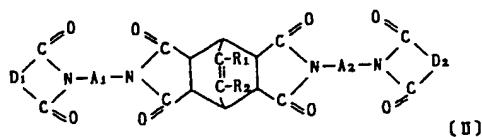
(V)

[式中、D₂は、
、
(Z)_n。

(Z)_nは水素、メチル基またはハロ

ゲン原子であり、nは1～4である。]および2～8個の炭素原子をもち、そのうち、二個のカルボニル基と結合する二つの炭素原子同士が二重結合で結ばれている二価のエチレン性不饱和基から選ばれる基である。]で示されるエチレン性不饱和ジカルボン酸無水物とを付加反応させ、その後、脱水縮合反応させることを特徴とする下記一般式〔II〕

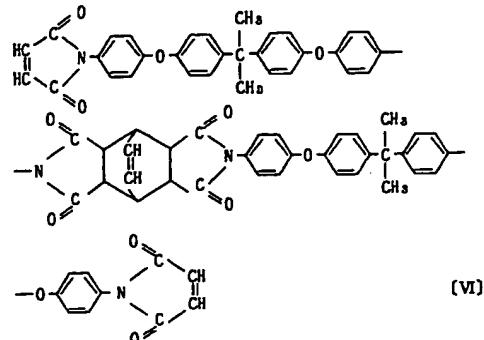
(6)



[式中、R₁、R₂は、H、-CH₃、-C₂H₅、
-C₆H₅の中のいずれかであり、お互いに同じ
であつても異なつてもよい。また、A₁、
A₂は、-C₆H₅、-C₆H₄-R₃、-C₆H₄-C₆H₄-R₃（R₃は、
-CH₃、-CF₃、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C(F₃)₂-、-O-、
-CO-、-S-、-SO₂-、
-O-C₆H₄-C₆H₄-O-、-O-C₆H₄-C₆H₄-C₆H₄-O-、
-N=N-、-CH=CH-、-CH=N-の
中のいずれかである。)、-C₆H₄-O-C₆H₄-、-C₆H₄-O-C₆H₄-C₆H₄-O-、
中のいずれかであり、お互いに同じであつても
(7)

異なるつてもよい。また、D₁、D₂は、エチレン性不飽和二重結合をもつ基であり、お互いに同じであつても異なるつてもよい。]で表わされる付加反応型イミド系化合物の製造方法。

4. 一般式〔VI〕が、



であることを特徴とする付加反応型イミド系化合物。

5. 特許請求の範囲第1項の付加反応型のイミド系化合物を含む樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(8)

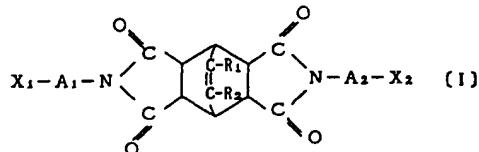
耐熱性、可とう性、接着性のバランス化を達成し
うる新らしい素材、及びこの素材をベースとする
樹脂組成を提供することにある。

【発明の概要】

本発明は、従来のポリイミド系材料、すなわち、縮合型と付加型の長所を、分子骨格に採り入れることにより達成された。その要旨は、以下の事項によりなっている。

(1)

一般式〔I〕



[式中、R₁、R₂は、H、-CH₃、-C₂H₅、
-C₆H₅の中のいずれかであり、お互いに同じ
であつても異なるつてもよい。また、A₁、
A₂は、-C₆H₅、-C₆H₄-R₃、-C₆H₄-C₆H₄-R₃（R₃は、

(10)

【産業上の利用分野】

本発明は、新規な付加反応型のイミド系化合物に係り、特に、成形加工性にすぐれた耐熱性付与に効果の大きいイミド系化合物、及び、この化合物をベースとする組成物に関する。

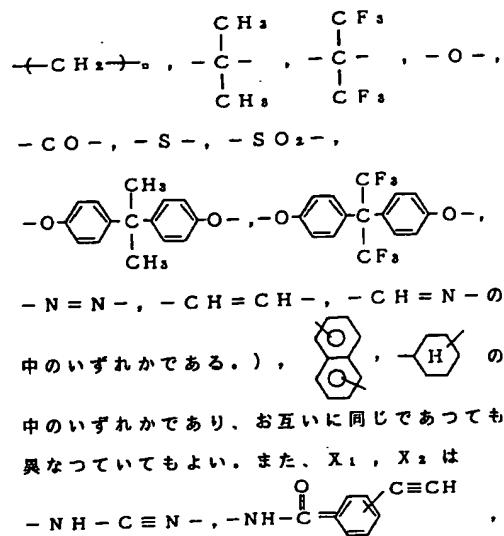
【発明の背景】

従来、耐熱性付与素材として、イミド系材料が注目されている。イミド系材料には、縮合型と付加型の二つの反応形態がある。前者は、耐熱性付与にすぐれる反面、成形加工性に大きな制限があり（特開昭48-31297号公報）、適用分野が極めて狭い領域に限定される。一方、後者は、成形加工性の面では、前者に比べて改善されているとは云うものの、未だ、不十分な上に、接着性、可とう性付与、耐熱性付与の面で十分ではない。すなわち、これまで、成形加工性、耐熱性、接着性、可とう性のバランス化を達成できる素材はなかつた。

【発明の目的】

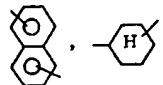
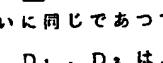
本発明の目的は、成形加工性にすぐれ、しかも、

(9)



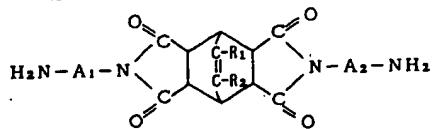
チレン性不飽和二重結合をもつ基である。)。
 $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ の
 中のいずれかであり、お互いに同じであつても

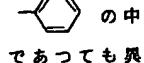
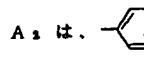
(11)

$-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{N}-$ の

 中のいずれかである。), 
 中のいずれかであり、お互いに同じであつても
 異なつていてもよい。また、 D_1 , D_2 は、エ
 チレン性不飽和二重結合をもつ基であり、お互
 いに同じであつても異なつていてもよい。) で
 表わされる付加反応型イミド系化合物。

(3)

一般式 [III]



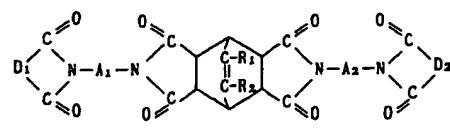
(式中、 R_1 , R_2 は、 H , $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$,
 の中のいずれかであり、お互いに同じ
 であつても異なつていてもよい。また、 A_1 ,
 A_2 は、 (R₃ は、

(13)

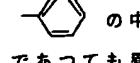
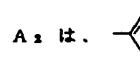
異なつていてもよい。) で表わされる付加反応
 型イミド系化合物。

(2)

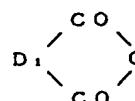
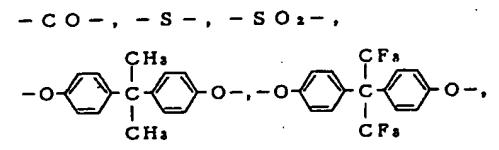
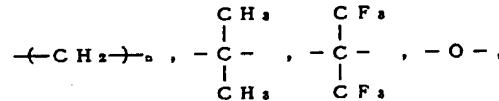
一般式 [II]



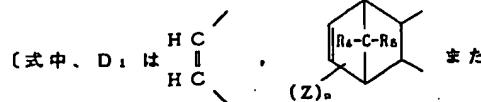
(II)

(式中、 R_1 , R_2 は、 H , $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$,
 の中のいずれかであり、お互いに同じ
 であつても異なつていてもよい。また、 A_1 ,
 A_2 は、 (R₃ は、
 $-\text{CH}_3$, $-\text{C F}_3$,
 $-\text{C}-$, $-\text{C}-$, $-\text{O}-$,
 $-\text{CO}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$,
 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{F}_4-\text{O}-$,

(12)



(IV)



(式中、 D_1 は $\begin{array}{c} \text{H} & \text{C} \\ | & | \\ \text{H} & \text{C} \end{array}$, また

(14)

は  (Zは水素、メチル基またはハ

ロゲン原子であり、R₄，R₅はH又はメチル基、nは1～4である。]で示されるエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物および一般式〔IV〕

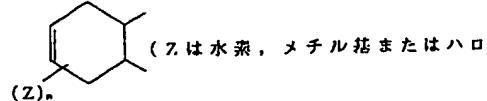


[式中、D₂は



，(Z)_n





ゲン原子であり、R₄，R₅はH又はメチル基、nは1～4である。) および2～8個の炭素原子をもち、そのうち、二個のカルボニル基と結合する二つの炭素原子同士が二重結合で結ばれ

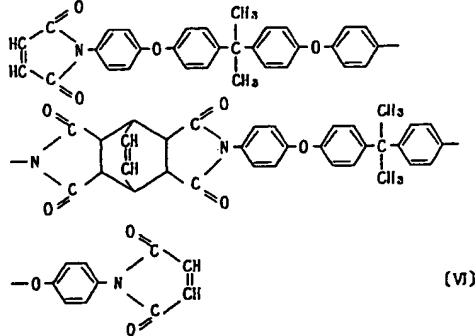
(15)

—N=N—, —CH=CH—, —CH=N—の
中のいずれかである。),  の

中のいずれかであり、お互に同じであつても異なるついてもよい。また、D₁、D₂は、エチレン性不飽和二重結合をもつ基であり、お互に同じであつても異なるついてもよい。)で表わされる付加反応型イミド系化合物の製造方法。

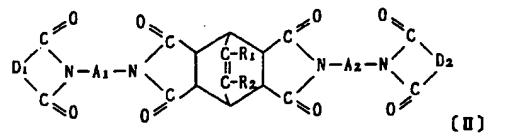
(4)

一般式 (VI) が、



(17)

ては、二価のエチレン性不飽和基から選ばれる基である。] で示されるエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物とを付加反応させ、その後、脱水縮合反応させることを特徴とする下記一般式



(式中、 R_1 、 R_2 は、H、-CH₃、-C₂H₅、
-C₆H₅の中のいずれかであり、お互いに同じ
であつても異なつていてもよい。また、 A_1 、
 A_2 は、、、、(R₃は、
-CH₃、-CF₃、
-CO-、-S-、-SO₂-、
-O--C--O-、-O--C--O-、

(16)

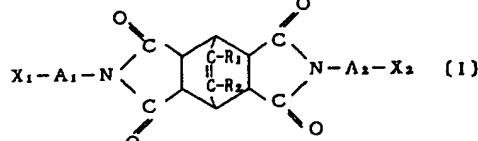
であることを特徴とする付加反応型イミド系化合物。

(5)

(1) 項の付加反応型のイミド系化合物を含む樹脂組成物である。

本発明に於いて、前記

一般式 (I)



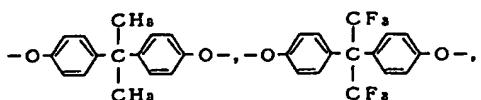
[式中、 R_1 、 R_2 は、H、-CH₃、-C₂H₅、
の中のいずれかであり、お互いに同じであつても異なつっていてもよい。また、 A_1 、 A_2

は、 (R₃ は、

$$\xleftarrow{\text{C H}_3} - \underset{\text{C H}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - , - \underset{\text{C F}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - , - \text{O} - ,$$

(18)

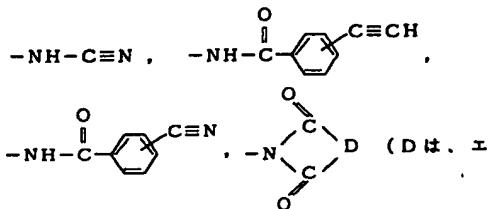
$-CO-$, $-S-$, $-SO_2-$,



$-N=N-$, $-CH=CH-$, $-CH=N-$ の中

のいずれかである。),

いずれかであり、お互いに同じであつても異なるつていてもよい。また、 X_1 , X_2 は

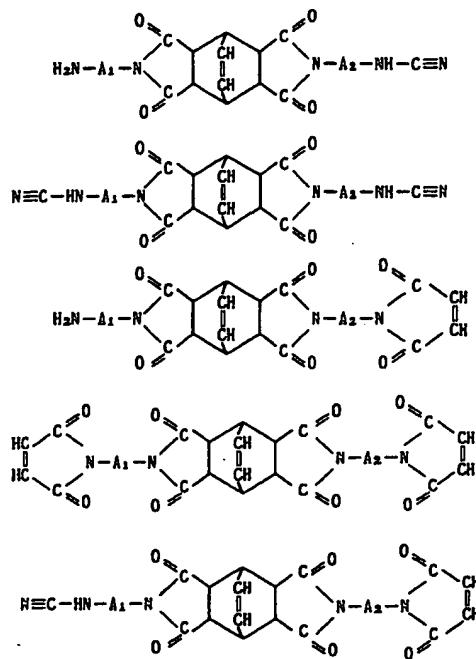


チレン性不飽和二重結合をもつ基である。).

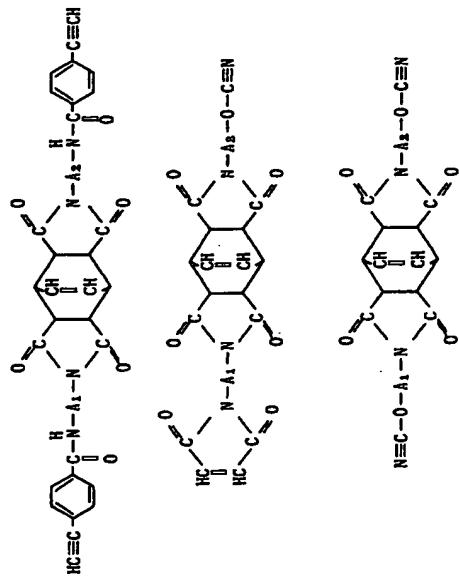
$-NH_2$, $-OH$, $-O-C\equiv N$, $-C\equiv N$ の中のいずれかであり、お互いに同じであつても異なるつていてもよい。) で表わされる付加反応型イミ

(19)

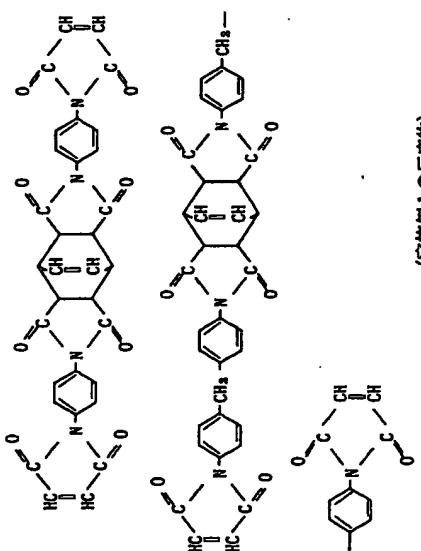
ド系化合物とは、例えば、次のようなものがある。



(20)

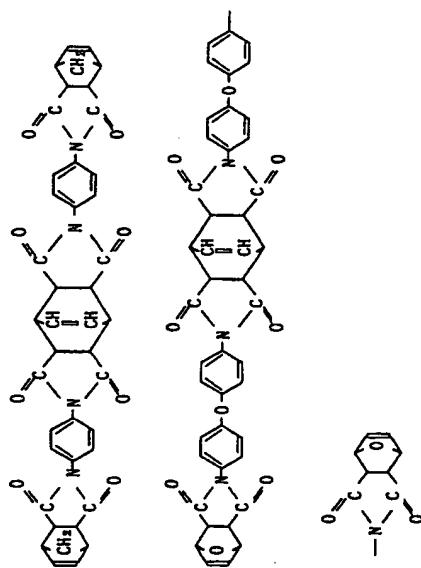


(21)

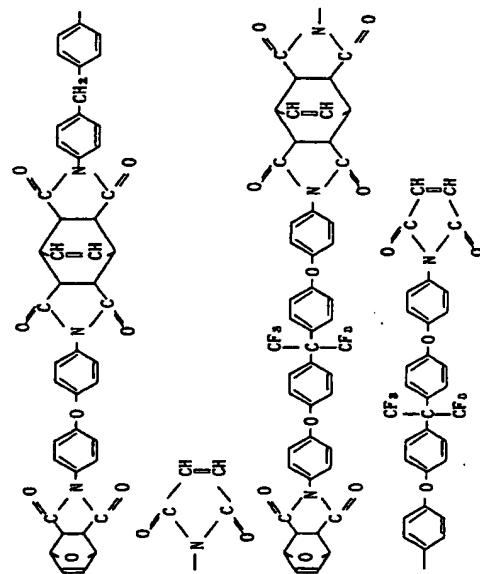


(説明例1の反応式)

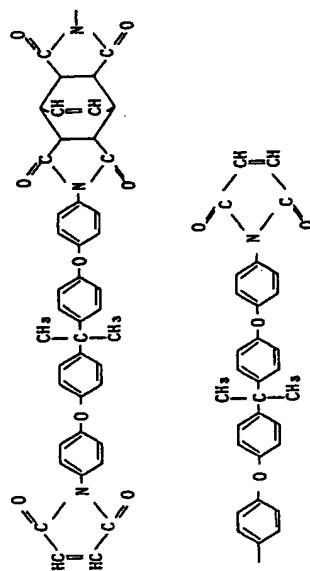
(22)



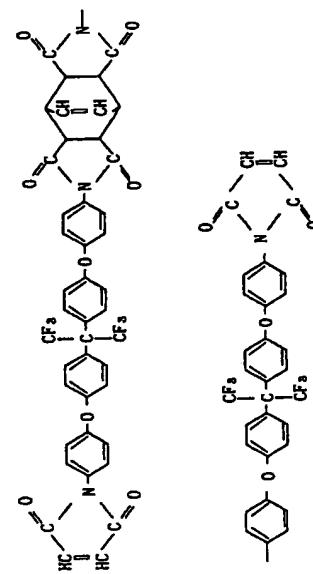
(25)



(26)



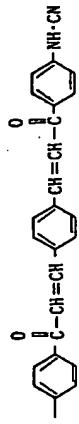
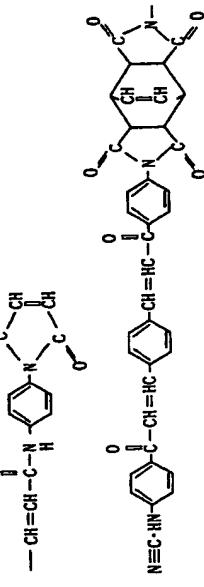
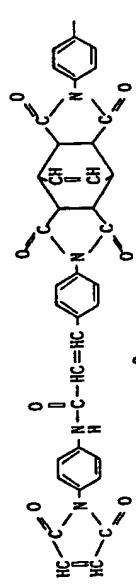
(実施例 2 の反応物)



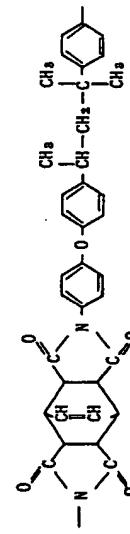
(実施例 3 の反応物)

(23)

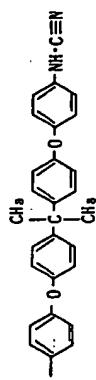
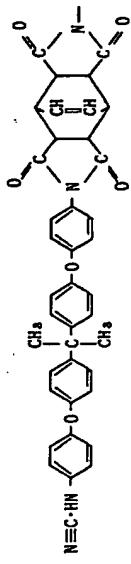
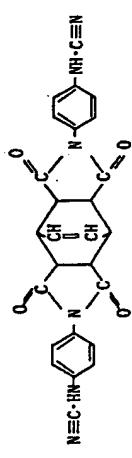
(24)



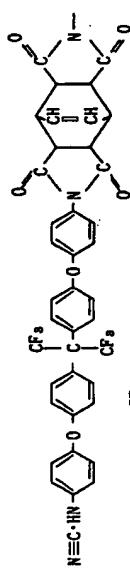
(29)



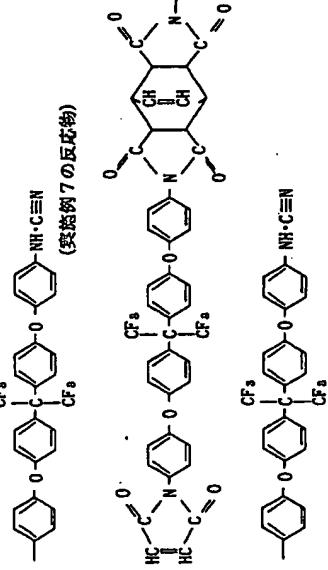
(30)



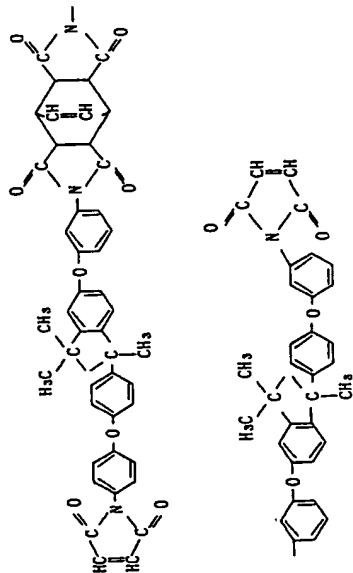
(27)



(実施例7の反応物)



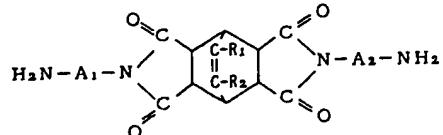
(28)



(31)

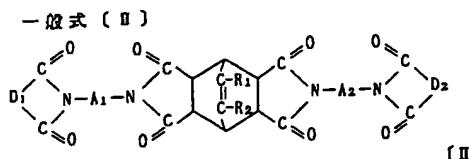
いずれかであり、お互いに同じであつても異なるつていてもよい。また、D₁、D₂は、エチレン性不飽和二重結合をもつ基であり、お互いに同じであつても異なるつていてもよい。】で表わされる不飽和イミド系化合物、並びにこの化合物の反応重合物は、耐熱性付与の点ですぐれており、積層材、成形材、接着剤、各種機造材、被覆材など幅広い用途に展開が可能であり、航空宇宙、電気機器、電子部品などの分野への適用に有利である。

該一般式〔Ⅱ〕で表わされる不飽和イミド系化合物は、例えば、一般式〔Ⅲ〕

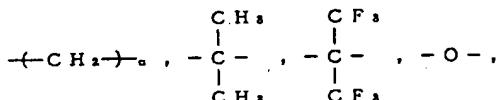


[式中、R₁、R₂は、H、-CH₃、-C₂H₅、
の中のいずれかであり、お互いに同じであつても異なつていてもよい。また、A₁、A₂は、、、（R₃は、

(33)



(32)



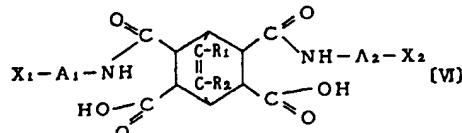
$-CO-$, $-S-$, $-SO_2-$,
 $-O-C(CH_3)_2-C(CH_3)(C_6H_4)-O-$, $-O-C(CH_3)(C_6H_4)-C(C_6H_4)O-$,
 $-N=N-$, $-CH=CH-$, $-CH=N-$ の中
 のいずれかである。),  ,  の中のい

すれかであり、お互に同じであつても異なるついてもよい。)で表わされるアミノ基末端イミド系化合物と、一般式〔IV〕及び／又は〔V〕で表わされるエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物とを公知の方法により、反応させることにより得ることも出来る。すなわち、式〔III〕のイミド結合をもつジアミン化合物および一般式〔IV〕及び〔V〕のエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物を、有機溶剤中で接触させる方法がある。

アミン化合物と不飽和ジカルボン酸無水物とは

(34)

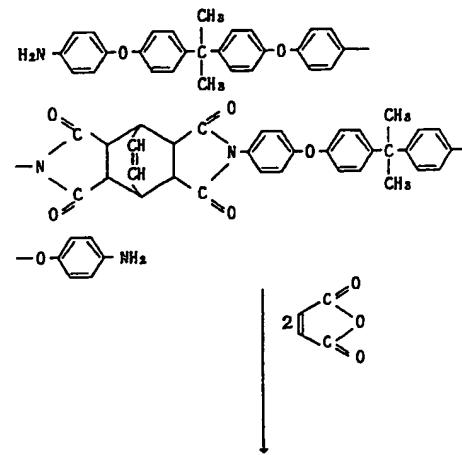
化学量論上は 1 : 2 当量比、工業的には 1 : 1.95 ~ 2.05 当量比が適當である。この反応によつて、一旦、下式 [VI] で示されるアミド酸が生じる。前記有機溶剤として N-メチルピロリドン、



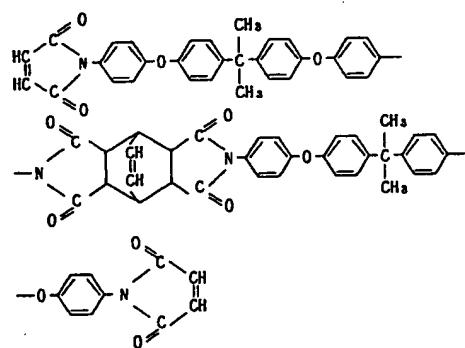
N-メチルカプロラクタム、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトン、ジエチルケトンなどがある。次に、第二段階として、イミドマレインアミド酸を、環化脱水させてイミド環を生成させる。この方法としては、U.S.P.3,018,290号、U.S.P.3,018,292号およびU.S.P.3,127,414号などに記載の公知の方法を用いればよい。即ち、式 [VI] のアミド酸からの脱水は、無水物として無水酢酸を、アミド酸基 1 モル当り 1.05 ないし 1.5 モルの量で用いて、第三アミン、例えば、トリエチルアミンをアミド酸基 1 モルに対して 0.15 ないし 0.5 モルを添加し、更に、触媒

(35)

としてアミド酸基 1 モルに対して 0.5 ないし 0.05 モルの酢酸ニッケル、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムなどの存在下でアセトン中で行うとよい。例えば、本発明の付加反応型のイミド系化合物の中でも、特に有用な付加反応型のエーテルイミド系化合物は、以下の反応過程

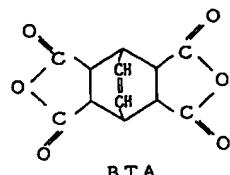


(36)



を得て得られる。

また、例えば、

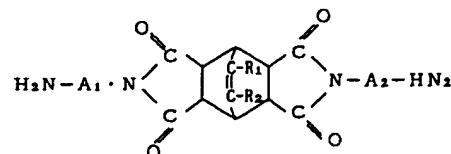


ビシクロ-(2,2,2)-オクテン-(7)-
(2,3,5,6)、テトラカルボン酸二無水物、
1 モルと、芳香族ジアミンおよび/または脂肪族
ジアミンの 2 モルと、エチレン性不飽和ジカルボ

(37)

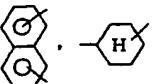
ン酸無水物 2 モルとを、同時に、5 ℃以下の密閉
雰囲気中で、搅拌反応を行ない、アミド酸を生成
した後、無水酢酸中で、酢酸カリウム、酢酸ナト
リウムなどの触媒、及び/又は、トリエチルアミ
ンなどの第三級アミンの存在下で、脱水縮合反応
を進行させて、本発明の付加反応型イミド系化合物を得ることも出来る。

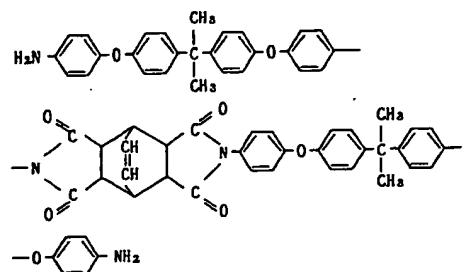
前記、一般式 [III]



[式中、R₁、R₂ は、H、-CH₂H₅、-C₂H₅、
-C₆H₅ の中のいずれかであり、お互いに同じで
あっても異なつてもよい。また、A₁、A₂
は、-C₆H₄-、-C₆H₄-R₃ (R₃ は、
-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C(F₃)₂-、-O-、
-O-C(H₃)₂-、-C(H₃)₂-C(F₃)₂-)

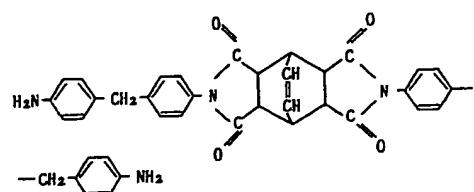
(38)

$-CO-$, $-S-$, $-SO_2-$,
 $-O-C_6H_4-C_6H_4-O-$, $-O-C_6H_4-C_6H_4-O-$,
 $-N=N-$, $-CH=CH-$, $-CH=N-$ の中
 のいずれかである。),  ,  の中のい
 ずれかであり、お互いに同じであつても異なつて
 いてもよい。) で表わされるアミノ基末端イミド
 系化合物とは、前記の

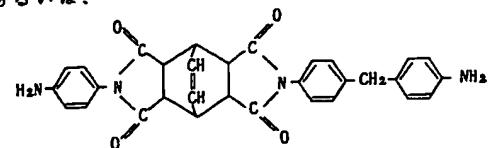


を始め

(39)

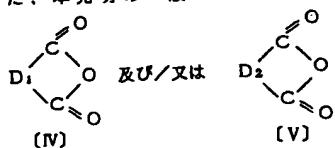


あるいは、



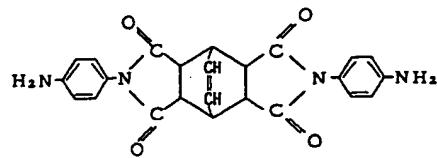
などがある。

また、本発明の一式式〔IV〕及び又は〔V〕

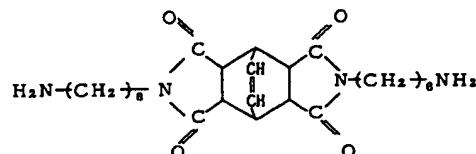


(式中、D₁、D₂ 前記と同じであり、エチレン性不饱和二重結合を含む二価の有機基であり、お互いに同じであつても異なつてもよい。) で表わされるエチレン性不饱和ジカルボン酸無水物は、例えば、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、

(41)



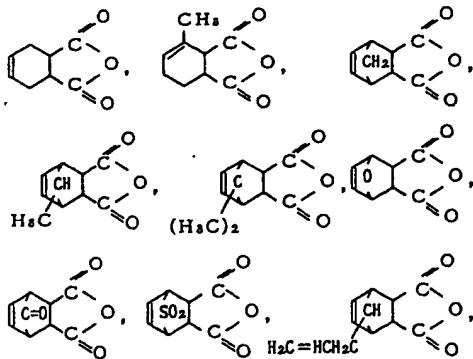
N, N-ジアミノ・ヘキサメチレン [ビシクロ-(2,2,2)オクテン-7]-2:3, 5:6-テトラカルボン酸-2:3, 5:6-ジイミド



N, N-ジアミノジフェニルメタン [ビシクロ-(2,2,2)オクテン-7]-2:3, 5:6-テトラカルボン酸-2:3, 5:6-ジイミド

(40)

無水イタコン酸、無水ピロシコン酸、無水ジクロルマレイン酸、あるいは、これらの化合物とジシクロジエンとのデールス・アルダ付加物。



などがある。

また、本発明の一式式〔II〕で表わされる、付加反応型イミド系化合物は、ポリアミン、特にジアミンと反応して、可燃性のすぐれた耐熱材料となる。ここで、アミン系化合物は、例えば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ベンジン、3, 3'-ジメチル-4, 4-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロロベンジン、

(42)

3, 3-ジメトキシベンジジン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)-1, 3-ジクロロ-1, 1', 3, 3-テトラフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルファイド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフファイド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホオキサイド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4-ジアミベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、N, N-ビス(4-アミノフェニル)アニリン、N, N-ビス(4-アミノフェニル)メチルアミン、N, N-ビス(4-アミノフェニル)-n-ブチルアミン、N, N-ビス(4-アミノフェニル)アミン、m-アミノベンゾイル-p-アミノアニリド、4-

(43)

ブタメチレンジアミン、4, 4-ジメチルヘプタメチレンジアミン、5-メチノナメチレンジアミン、1, 4-ジアミンシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、3-メトキシヘキサメチレンジアミン、1, 2-ビス(3-アミノプロポキシ)エタン、ビス(3-アミノプロピル)スルファイド、N, N-ビス(3-アミノプロピル)メチルアミンなどが挙げられる。

又、N-アリール置換芳香族トリアミンの例としては、2,4-ジアミノジフェニルアミン、2,4-ジアミノ-5-メチルジフェニルアミン、2,4-ジアミノ-4'-メチルジフェニルアミン、1-アニリノ-2,4-ジアミノナフタリン、3,3'-ジアミノ-4-アニリノベンゾフェノンなどがある。

また、成形加工性の改良、あるいは、硬化物の可とう性付与、接着性向上の観点から、特に好ましいアミン系化合物として、例えば、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-

(45)

アミノフェニル-3-アミノベンゾエイト、4、
4'-ジアミノアゾベンゼン、3、3'-ジアミ
ノアゾベンゼン、ビス(3-アミノフェニル)ジ
エチルシラン、ビス(4-アミノフェニル)フェ
ニルホスフインオキサイド、ビス(4-アミノフェ
ニル)エチルホスフインオキサイド、1、5-
ジアミノナフタリン、2、6-ジアミノピリジン、
2、5-ジアミノ-1、3、4-オキサジアゾー
ル、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジ
アミン、2、4(p-β-アミノ-第三級ブチル
フェニル)エーテル、p-ビス-2-(2-メチ
ル-4-アミノベンチル)ベンゼン、p-ビス
(1、1-ジメチル-5-アミノベンチル)ベン
ゼン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレン
ジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレン
ジアミン、デカメチレンジアミン、2、11-
ジアミノドテカン、1、12-ジアミノオクタデ
カン、2、2-ジメチルプロピレンジアミン、2、
5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、3-メチ
ルヘプタメチレンジアミン、2、5-ジメチルヘ

(44)

アミノフェノキシ) フエニル) プロパン、2, 2-ビス [3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ) フエニル] プロパン、2, 2-ビス [3-ブロモ-4-(4-アミノフェノキシ) フエニル] プロパン、2, 2-ビス [3-エチル-4-(4-アミノフェノキシ) フエニル] プロパン、2, 2-ビス [3-プロピル-4-(4-アミノフェノキシ) フエニル] プロパン、2, 2-ビス [3-イソプロピル-4-(4-アミノフェノキシ) フエニル] プロパン、2, 2-ビス [3-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ) フエニル] プロパン、2, 2-ビス [3-sec-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ) フエニル] プロパン、2, 2-ビス [3-メトキシ-4-(4-アミノフェノキシ) フエニル] プロパン、1, 1-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フエニル] エタン、1, 1-ビス [3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ) フエニル] エタン、1, 1-ビス [3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ) フエニル] エタン、1, 1-ビス [3-ブロモ-4-(4-アミノフェノキシ) フエニル]

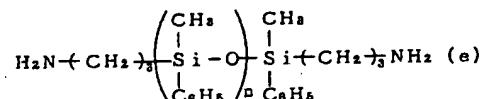
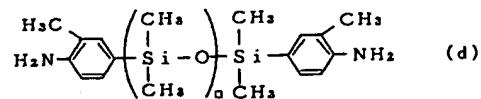
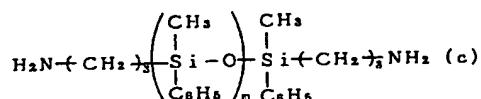
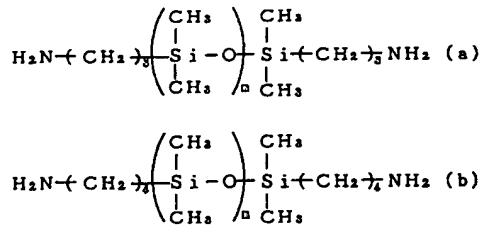
(46)

-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、
ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、
ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、
ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、
ビス[3-ブロモ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、
1,1,1,3,3,3,-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、
1,1,1,3,3,3,-ヘキサクロロ-2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、
3,3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、
1,1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、
1,1,1,3,3,3,-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[3,5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、
1,1,1,3,3,3,-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[3,5-ジブロモ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、
1,1,1,3,3,3,

(47)

3,-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、また、2,4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-2-メチルペンタン、
2,4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-2-(フルオロ)-メチルペンタン、あるいは、1-[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1,3,3-トリメチル-6-(3-アミノフェノキシ)インダン、6,6'-ビス(3-アミノフェノキシ)-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビインダンなどのエーテルジアミ系化合物がある。

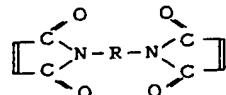
また、接着性改善、耐湿性、低応力化を計るには、



[式中、mは1~100である。]

などのシロキサン系化合物を併用することが有効である。

もちろん、本発明の樹脂組成物には、従来、公知のN,N'-置換ビスマレイミド次式

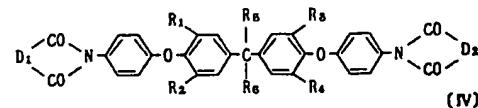


[式中、Rはアルキレン基、アリレン基またはそれらの置換された二価の有機基を示す]で表わさ

(49)

れる化合物で、例えばN,N'-エチレンビスマレイミド、N,N'-ヘキサメチレンビスマレイミド、N,N'-ドデカメチレンビスマレイミド、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルスタンビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジシクロヘキシルスタンビスマレイミド、N,N'-4,4'-メタキシリレンビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルシクロヘキサンビスマレイミド等を挙げることができ、又、これらの二種以上を混合して使用することもできる。更に、モノ置換マレイミド、トリ置換マレイミド、テトラ置換マレイミドと前述の置換ビスマレイミドとの混合物も、適宜、使用することができる。

また、一般式(IV)



(50)

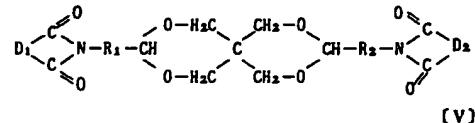
(式中、R₁～R₄は水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩基または臭素を示し、互いに同じであつても異なつていてもよい。R₅およびR₆は水素、メチル基、エチル基、トリフルオルメチル基またはトリクロロメチル基、また、D₁、D₂はエチレン性不飽和二重結合を有する二価の有機基であり、お互いに同じであつても異なつていてもよい。)で表わされる不饱和ビスエーテルイミド系化合物を用いることは、耐熱性と可とう性との両立を可能とし、無機物、金属ガラスなどに対する接着性の向上、組成物の溶解への溶解性増大に効果を発揮する。

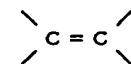
本発明の一殷式(IV)で表わされるビスエーテルイミド系化合物としては、例えば2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-メチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-クロロ-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-ブロモ-4-(4-マレイミドフェノキ

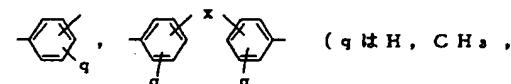
(51)

シ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-エチル-4-(マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-ブロピル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-n-ブチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-sec-ブチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-メトキシ-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、1,1-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]エタン、1,1-ビス[3-メチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]エタン、1,1-ビス[3-クロロ-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]エタン、1,1-ビス[3-ブロモ-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]エタン、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-メチル-4-(4-マレイミドフェノキ

(52)



(式中、D₁、D₂は、2ないし24個の炭素原子をもち、少なくとも反応可能な  結合を含む二価の有機基であり、お互いに同じであつても異なるつていてもよい。また、R₁、R₂は、 $\text{---CH}_2\text{---}$ 。 n は1～10である。)。



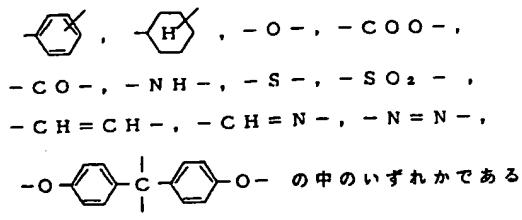
$\text{---CH}_2\text{---}$ 、 ---C--- 、 ---C--- 、 ---C--- 、
 $\text{---CH}_2\text{---}$ 、 ---C--- 、 ---C--- 、 ---C--- 、
 $\text{---CH}_2\text{---}$ 、 ---C--- 、 ---C--- 、 ---C---

-マレイミドフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-クロロ-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-ブロモ-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]メタン、1,1,1,3,3,3,-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、1,1,1,3,3,3,-ヘキサクロロ-2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、3,3-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]ベンタン、1,1-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、1,1,1,3,3,3,-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[3,5-ジブロモ-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、1,1,1,3,3,3,-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[3-メチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパンなどがあり、これらの少なくとも一種が用いられる。

また、本発明に於いて、一般式(V)

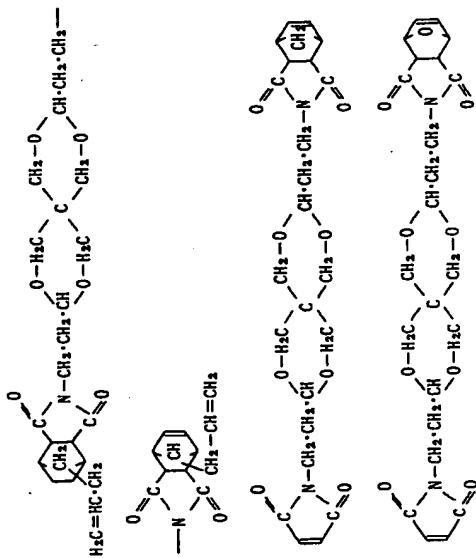
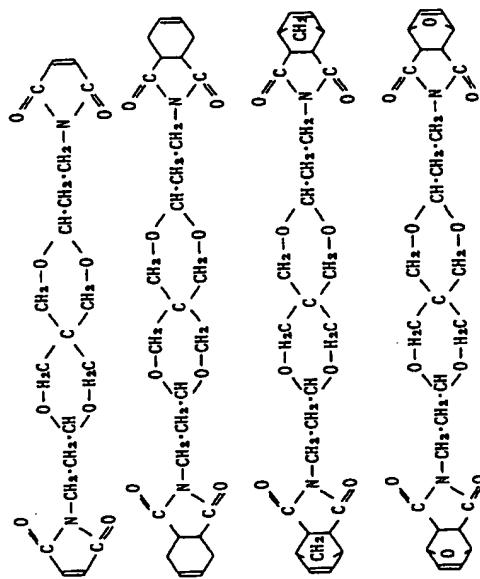
(53)

(54)



.) のいずれかであり、お互いに同じであつても異なるついててもよい。) で表わされる 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカンの不飽和ビスイミド系化合物を、硬化剤に用いることにより、可とう性付与、低収率化、耐クラック性の向上が可能となる。このような化合物は、例えば、

(55)



(57)

本発明の一式〔1〕で表わされる付加反応型イミド系化合物は、ビニル、アリルおよびアクリル型でありうる少なくとも一種の結合可能な

$\text{CH}_2=\text{C}/$ 基を含有する单置体を添加することにより変性できる。ここで、单置体は、例えば、ステレン、ビニルトルエン、 α -メチルステレン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルフタレートプレポリマ、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ジアリルベンゼンホスホネート、ジアリルアリールホスフィル磁エステル、アクリル酸、メタアクリル磁エステル、トリアリルシアヌレート、トリアリルシアヌレートプレポリマ、トリプロモフェノールアリルエーテルなどがあり、これらの一種または二種以上を併用して使用できる。

また、本発明の一式〔1〕で表わされる付加反応型イミド系化合物は、公知の不飽和ポリエステルを加えることにより、硬化前に変性可能である。ここで、不飽和ポリエステルとは、不飽和二

(58)

塩基酸、飽和二塩基酸およびその無水物、または、これらの低級アルキルエステル誘導体等とジオール、または、アルキレンモノオキサイド、および、その誘導体等から、触媒の存在、または、不存在下にエステル化、エステル交換等の反応を利用して縮合、または、付加重合することによって合成された不飽和基を含有するポリエステル樹脂母体と、エチレン系（例えばビニル基、アリル基等）の重合性化合物、ならびに過酸化物触媒との混合物からなるものである。この他に、ビスフェノールA型ならびにノボラツク型等のエポキシ化合物とメタアクリル酸、または、アクリル酸と反応して得られるビニルエステル系樹脂も有用である。ここで、不飽和二塩基酸、飽和二塩基酸の代表的なものは、マレイン酸、無水マレイン酸、フマ酸、クロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸、シトラコニン酸、無水シトラコニン酸、メサコニン酸、イタコニン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水メチルグル

(59)

タル酸、ビメリン酸、ヘキサヒドロタル酸およびその無水物、テトラヒドロタル、無水カービツク酸、ヘツト酸およびその無水物、テトラクロロフタル酸およびその無水物、テトラブロムフタル酸およびその無水物、これらの低級アルキルエステル等が使用され、ジオール成分は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、2, 2-ジエチルプロパンジオール、1, 3-ネオペンチルグリコール、ジブロムネオペンチルグリコール、ビスフェノールジオキジエチルエーテル、水素化ビスフェノールA、2, 2-ジ(4-ヒドロキシブロポキシフェニル)プロパン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、3, 3, 3-トリクロロプロピレンオキサイド、2-メチル-3, 3, 3-トリクロロプロピレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエー

(60)

テル等が使用される。また、必要に応じ、本発明の目的を損なわれない範囲で、三官能以上の多塩基酸およびまたは多価アルコールを併用してもよい。架橋剤は、例えば、ステレン、ビニルトルエン、 α -メチルステレン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルフタレートブレボリマー、クロルステレン、ジクロルステレン、ブロムステレン、ジブロムステレン、ジアリルベンゼンホスホネート、ジアリルアリールホスフィル酸エステル、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、トリアリルシアヌレート、トリアリルシアヌレートブレボリマー、トリブロモフェノールアリルエーテルなどが用いられ。本発明で、酸成分、アルコール成分、架橋剤は一種に限定するものではなく二種以上の併用も可能である。また、各種の変性および変性剤の添加も可能である。また、不飽和ポリエステルも一種に限定するものではなく二種以上の混合も可能である。

本発明の一般式〔1〕で表わされる付加反応型イミド系化合物は、ポリアミン、特に、ジアミン

(61)

と反応して、可撓性のすぐれた耐熱材料となる。ここで、アミン系化合物は、例えば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ベンジジン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 1-ビス(4-アミノフェノール)エタン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ブロバン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルホロブロバン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)-1, 3-ジクロロ-1, 1, 3, 3-テトラフルオロブロバン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルファイド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフアイト、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、N, N-ビス

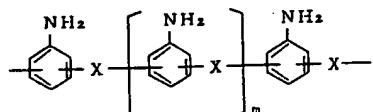
(62)

(4-アミノフェニル)メチルアミン、N,N-ビス(4-アミノフェニル)-n-ブチルアミン、N,N-ビス(4-アミノフェニル)アミン、m-アミノベンゾイル-p-アミノアニリド、4-アミノフェニル-3-アミノベンゾエート、4,4'-ジアミノアゾベンゼン、3,3'-ジアミノアゾベンゼン、ビス(3-アミノフェニル)ジエチルシラン、ビス(4-アミノフェニル)フェニルホスフインオキシド、ビス(4-アミノフェニル)エチルホスフインオキシド、1,5-ジアミノナフタリン、2,6-ジアミノピリジン、2,5-ジアミノ-1,1,4-オキサジアゾール、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、2,4(p-β-アミノ-n-ブチルフェニル)エーテル、p-ビス-2-(2-メチル-4-アミノベンチル)ベンゼン、p-ビス(1,1-ジメチル-5-アミノベンチル)ベンゼン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、2,1,1-ジアミノドデ

(63)

カン、1,1,2-ジアミノオクタデカン、2,2-ジメチルプロピレンジアミン、2,5-ジメチレンヘキサメチレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、2,5-ジメチルヘプタメチレンジアミン、4,4-ジメチルヘプタメチレンジアミン、5-メチノナメチレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン、3-メトキシヘキサメチレンジアミン、1,2-ビス(3-アミノプロポキシ)エタン、ビス(3-アミノプロピル)スルファイド、N,N-ビス(3-アミノプロピル)メチルアミンなどがあげられる。また、2,4-ジアミノジフェニルアミン、2,4-ジアミノ-5-メチルジフェニルアミン、2,4-ジアミノ-4'-メチルジフェニルアミン、1-アニリノ-2,4-ジアミノナフタレン、3,3'-ジアミノ-4-アニリノベンゾフェノンなどのN-アリール置換芳香族トリアミンがある。さらに、一般式

(64)



(式中、Xはメチレン基を含むアルキリデン基、mは平均0.1以上の数を示す。)で示されるポリアミンも有用である。特に、可接性の付与に効果があるのは、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2'-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンなどジアミン化合物がある。

また、エポキシ化合物を添加することにより、耐熱性、成形加工性のすぐれた硬化物にもなる。

本発明でいうエポキシ化合物は、例えば、ビスフェノールAのグリシジルエーテル、ブタジエンジエポキサイド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-(3,4-エポキシ)シクロヘキサンカルボキシレート、ビニルシクロヘキサンジオキサイド、4,4'-ジ(1,2-エポキシエチル)ジフェニルエーテル、2,2-ビス(3,4-エ

(65)

ポキシシクロヘキシル)プロパン、レゾルシンのグリシジルエーテル、フロログルシーンのジグリシジルエーテル、メチルフロログルシンのジグリシジルエーテル、ビス-(2,3-エポキシシクロヘキシル)エーテル、2-(3,4-エポキシシクロヘキサン-5,5-スピロ(3,4-エポキシ)シクロヘキサン-m-ジオキサン、ビス-(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル)アジペート、N,N'-m-フェニレンビス(4,5-エポキシ-1,2-シクロヘキサンジカルボキシイミドなどの二官能のエポキシ化合物、パラアミノフェノールのトリグリシジルエーテル、ポリアリルグリシジルエーテル、1,3,5-トリ(1,2-エポキシエチル)ベンゼン、2,2',4,4'-テトラグリシドキシベンゾフェノン、フェノールホルムアルdehyドノボラツク樹脂のポリグリシジエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテルなどの三官能以上のエポキシ化合物、また、臭素化エポキシ等のハロゲン化エポキ

(66)

シ化合物、あるいは、ヒダントインエポキシ化合物が用いられる。

また、フェノールホルムアルデヒド縮合物との組み合せ、あるいは、その組み合せにエポキシ化合物などを加えることにより、成形加工性が増し、また、溶剤に溶解しやすくなり、注型用の用途に使用することができる。

上記硬化剤は、用途、目的に応じて一種以上を使用することが出来る。

特に、フェノールノボラツク樹脂は、硬化樹脂の金属インサートに対する密着性、成形時の作業性などの点から、半導体封止用材料の硬化剤成分として好適である。

この樹脂組成物には、エポキシ化合物とノボラツク型フェノール樹脂の硬化反応を促進する効果が知られている公知の触媒を使用することが出来る。

このような触媒は、例えば、トリエタノールアミン、テトラメチルブタンジアミン、テトラメチルペタンジアミン、テトラメチルヘキサンジアミ

(67)

ン、トリエチレンジアミン、ジメチルアニリンなどの三級アミン、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノベタノールなどのオキシアルキルアミンやトリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリンなどのアミン類がある。

また、セチルトリメチルアンモニウムプロマイド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリメチルドデシルアンモニウムクロライド、ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムクロライド、ベンジルメチルパルミチルアンモニウムクロライド、アリルドデシルトリメチルアンモニウムプロマイド、ベンジルジメチルステアリルアンモニウムプロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムアセテートなどの第四級アンモニウム塩がある。

また、2-エチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、

(68)

2-メチル-4-エチルイミダゾール、1-ブチルイミダゾール、1-プロピル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-アジン-2-メチルイミダゾール、1-アジン-2-ウンデジルイミダゾールなどのイミダゾール類、トリフェニルホスフインテトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリエチルアミンテトラフェニルボレート、N-メチルモルホリンテトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾールテトラフェニルボレート、2-エチル-1,4-ジメチルイミダゾールテトラフェニルボレートなどのテトラフェニルボロン塩などがある。

また、アルミニウム、チタン、スズ、亜鉛、鉛およびジルコニウムのなかから選ばれた少なくとも一種の金属と、 β -ジケトンおよび β -ケト酸エステルのなかから選ばれた配位子とからなる金

(69)

属キレート化合物が使用される。例えば、トリス（2,4-ペンタンジオナート）アルミニウム、（2,4-ペンタンジオナート）ビス（エチルアセトアセタート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセタート）アルミニウム、ビス（エチルアセトアセタート）チタン、テトラキス（2,4-ペンタンジオナート）チタン、ジブチルビス（2,4-ペンタンジオナート）スズ、ジメチルビス（エチルアセトアセタート）スズ、ビス（2,4-ペンタンジオナート）亜鉛、ビス（エチルアセトアセタート）鉛、テトラキス（エチルアセトアセタート）ジルコニウムなどがある。

また、アルミニウム、チタン、スズ、亜鉛、鉛およびジルコニウムのなかから選ばれた少なくとも一種の金属のアルコレート系化合物が、成分として用いられる。そのようなアルコレート系化合物は、例えば、アルミニウムメチレート、アルミニウムエチレート、アルミニウム-i-ブロピレート、アルミニウム-n-ブチレート、モノ-sec-ブトキシアルミニウム、ジ-i-ブロピレ

(70)

ート、エチルアルミニウム、ジエチレート、エチルアルミニウム、ジ-*i*-プロピレート、チタン、テトラ-*i*-プロピレート、スズ、テトラ-*i*-プロピレント、亜鉛、ジ-*i*-プロピレート、鉛、ジ-*i*-プロピレート、ジルコニウム、テトラ-*i*-プロピレートなどがあり、それらは一種もしくは二種以上使用されることができ、また、その一部もしくは全部が重結合してなるプレポリマとして使用されてもよい。

また、1, 5-ジアザーピシクロ(4, 2, 0)オクテン-5, 1, 8-ジアザーピシクロ(7, 2, 0)ウンデセン-8, 1, 4-ジアザーピシクロ(3, 3, 0)オクテン-4, 3-メチル-1, 4-ジアザビシクロ(3, 3, 0)オクテン-4, 3, 6, 7, 7-テトラメチル-1, 4-ジアザージシクロ(3, 3, 0)オクテン-4, 1, 5-ジアザーピシクロ(3, 4, 0)ノネン-5, 1, 8-ジアザーピシクロ(7, 3, 0)ドセン-8, 1, 7-ジアザビシクロ(4, 3, 0)ノネン-6, 1, 5-ジアザビシクロ(4, 3,

(71)

イオン化放射線は、各種加速器からの電子線やコバルト-60等のアイソトープからのガンマ線等を用いることができる。

また、光硬化の際の光源には、太陽光線、タンゲステン灯、アーク灯、キヤノン灯、ハロゲンランプ、低圧あるいは高圧の水銀灯が使用される。

光硬化の際には、光増感剤の使用を制限するものではない。このようなものには、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンザスロン、 β -メチルアントラキノン、ベンゾフェノン、9, 10-フェナ NSレンキノン、アントラキノン、ベンゾフェノン、5-ニトロアセナフテン、1-ニトロナフタレン、ミヒラーズケトンあるいは、エオシン、エリスロシン、アクリジンながあり、これらの一種以上を併用できる。

本発明の樹脂組成物には、その用途と目的に応じ、適宜各種の樹脂を使用出来る。使用可能な樹脂は、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、

(73)

0) デセン-5, 1, 8-ジアザビシクロ(7, 4, 0)トリデセン-8, 1, 8-ジアザビシクロ(5, 3, 0)デセン-7, 9-メチル-1, 8-ジアザビシクロ(5, 3, 0)デセン-7, 1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7, 1, 6-ジアザビシクロ(5, 5, 0)ドセン-6, 1, 7-ジアザビシクロ(6, 5, 0)トリデセン-7, 1, 8-ジアザビシクロ(7, 5, 0)テトラデセン-8, 1, 10-ジアザビシクロ(7, 3, 0)ドセン-9, 1, 10-ジアザビシクロ(7, 4, 0)トリデセン-9, 1, 14-ジアザビシクロ(11, 3, 0)ヘキサセン-13, 1, 14-ジアザビシクロ(11, 4, 0)ヘプタセン-13などのジアザビシクローアルケン類なども有用である。これらの化合物は、目的と用途に応じて一種以上を併用することもできる。

本発明の樹脂組成物を硬化させる手段は、上記の加熱方式以外に、イオン化放射線や光(紫外線)による硬化法を用いることができる。

(72)

不飽和ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、付加型イミド樹脂、ポリサルファイト樹脂、シリコーン系樹脂(シリコーンオイル、シリコーンゴム、シリコーン重合体を含む)、ポリブタジエン、及び該共重合体、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、パーカルオロエチレン、及び共重合体、ホスフアゼン系化合物(線状重合体、環状重合体及び、該共重合体を含む)、(メタ)アクリレート樹脂、あるいは、本発明の一般式(I)の二官能エポキシ化合物より、誘導される(メタ)アクリレート系化合物などを添加配合することも出来る。

本発明では樹脂組成物に、目的と用途に応じて、各種の無機質や添加剤を配合して用いることができる。それらの具体例をあげれば、ジルコン、シリカ、複離石英ガラス、アルミナ、水酸化アルミニウム、ガラス、石英ガラス、ケイ酸カルシウム、石コウ、炭酸カルシウム、マグネサイト、クレー、カオリン、タルク、鉄粉、錫粉、マイカ、アスペスト、炭化珪藻、窒化ホウ素、ニ酸化モリブデン、

(74)

鉛化合物、鉛酸化物、亜鉛華、チタン白、カーボンブラックなどの充填剤、あるいは、高級脂肪酸、ワックス類などの離型剤、エポキシシラン、ビニルシラン、アミノシラン、ポラン系化合物、アルコキシチタネット系化合物、アルミニウムキレート系化合物などのカップリング剤などである。更に、公知の除燃化剤、例えば、アンチモン系化合物、燐系化合物、臭素や塩素を含む化合物を用いることができる。

本発明に於いて、一般式(I)で表わされる付加反応型のイミド系化合物は、有機溶剤に可溶性の状態で得ることが好ましい。

この化合物は溶液として、半導体素子などの表面に適用されることが望ましく、溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、エタノール、2-プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、塩化炭化水素、あるいは、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジ

(75)

後者の場合には1重量パーセント付近に、適宜、調整することによって達成される。

このようにして、第1図に示すように、例えば、下記の封止成形用エポキシ樹脂組成物6で、保護被覆層3をもつ素子2およびリード線1からなるものを封止成形することにより、樹脂封止型半導体装置を得る。

また、本発明の化合物溶液には、エポキシシラン、アミノシラン、メルカプトシラン、ビニルシランなどのシラン系カップリング剤、あるいは、金属アルコレート、金属キレート系カップリング剤、アルコキシチタネット系カップリング剤、また、ポリブタジエン、及びブタジエン共重合体、シロキサン系化合物、ポリビニルブチラール、フェノキシ樹脂、各種の公知のフッ素系化合物などを配合することにより、半導体素子表面への密着性、接着性の改善を図ると共に、被膜特性（可撓性、耐クラック性）の向上を図ることも出来る。

<実施例1>

搅拌装置、分液ロート、温度計竈素ガス導入管

(77)

メチルスルホオキシドなどの極性溶媒が挙げられる。

それら化合物の溶液は、半導体素子やリード線などの表面に塗布される（第1図3）塗布方法は、溶液中への素子およびリード線の浸漬、素子およびリード線上へのこの溶液の滴下、あるいは、スプレー、スピナ塗布などの方法がある。

上記のような方法によって化合物溶液を塗布された半導体素子やリード線は、次に光エネルギー又は／及び少なくとも室温以上、特に好ましくは100～250°Cで加熱焼付け処理される。この処理によって、本発明の化合物は重合化、橋かけされて、素子上に保護被覆層を形成する。被覆層の厚さは、目的によって適宜、調整される。すなわち、LSIのソフト・エラー対策のα線遮蔽膜としては10～70μm、好ましくは、30～60μmの厚さが必要であり、多層配線化の層間絶縁膜としては、10μm以下、特に、1μm以下に形成されることが好ましい。それは溶液の濃度を、前者の場合には10重量パーセント付近、

(76)

をセットした1000mlの四つ口フラス中に、無水マレイン酸19.6重量部と、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）200mlを加え、5°C以下に保つた。

次いで、N,N'-ジアミノジフェニルメタン-[ビシクロ-(2-2-2)オクチ-7]-2-3-5-6-テトラカルボン酸-2:3,5:6-ジイミド]56.6重量部を、NMP400mlに溶解した溶液を、5°C以下に保つた上記無水マレイン酸溶液中に投拌しながら滴下した。その後、40～50°Cで2時間反応させた後、無水酢酸200mlと、酢酸カリウム1.5重量部、トリエチルアミン0.8mlを添加し、60～80°Cで約三時間反応させた。

次いで、反応液を、3000mlの冷却水中に投入し、反応物を析出させ、過濾、洗浄した後、減圧下で一夜乾燥させ、本発明のイミド系化合物[A]を得た。

<実施例2>

実施例1のN,N'-ジアミノジフェニルメタ

(78)

ン- [ビシクロ- (2・2・2) オクチニ- (7)-2・3・5・6-テトラカルボン酸-2:3, 5:6-ジイミド] 56.6 重量部の替りに、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェニル) フェニル] プロパン- [ビシクロ- (2・2・2) オクチニ- (7)-2・3・5・6-テトラカルボン酸-2:3, 5:6-ジイミド] 105.6 重量部にした他は、実施例1と同じ条件で、反応を行ない、本発明のイミド系化合物〔B〕を得た。

<実施例3>

実施例1のN, N'-ジアミノジフェニルメタン- [ビシクロ- (2・2・2) オクチニ- (7)-2・3・5・6-テトラカルボン酸-2:3, 5:6-ジイミド] 56.6 重量部の替りに、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェニル) フェニル] ヘキサフルオロプロパン- [ビシクロ- (2・2・2) オクチニ- (7)-2・3・5・6-テトラカルボン酸-2:3, 5:6-ジイミド] 120 重量部にした他は、実施例1と同じ条件で反応を行ない、本発明のイミド系化合物〔C〕を得た。

(79)

次いで、この反応液を、3000mLの冷却水中に投入し、反応物を析出させ、滤過、洗净した後、減圧下で一夜乾燥させ、本発明のイミド系化合物〔D〕を得た。

<実施例5>

実施例4の2, 2-ビス [4-(4-アミノフェニル) フェニル] プロパン- [ビシクロ- (2・2・2) オクチニ- (7)-2・3・5・6-テトラカルボン酸-2:3, 5:6-ジイミド] 106 重量部の替りに、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェニル) フェニル] ヘキサフルオロプロパン- [ビシクロ- (2・2・2) オクチニ- (7)-2・3・5・6-テトラカルボン酸-2:3, 5:6-ジイミド] 120 重量部にした他は、実施例4と同じ条件で反応を行ない、本発明のイミド系化合物〔E〕を得た。

<実施例6>

搅拌装置、滴下ロート、温度計、窒素ガス導入管をセットした1000mLの四つロフラスコに、臭化シアン32重量部を、N, N'-ジメチルア

(81)

得た。

<実施例4>

搅拌装置、分液ロート、温度計、窒素ガス導入管をセットした1000mLの四つロフラスコ中に、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物30.4 重量部と、N, N'-ジメチルアセトアミド(DMAC) 300mLを加え、5℃以下に保つた。

次いで、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェニル) フェニル] プロパン- [ビシクロ- (2・2・2) オクチニ- (7)-2・3・5・6-テトラカルボン酸-2:3, 5:6-ジイミド] 106 重量部を、DMAC 400mL に溶解した溶液を、5℃以下に保つたエンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物溶液中に、窒素ガス雰囲気中で、搅拌しながら滴下した。その後、40~50℃で三時間反応させた後、無水酢酸200mLと酢酸ナトリウム2.0 重量部、トリエチルアミン2.0mLを添加し、60~80℃で約四時間反応させた。

(80)

セトアミド(DMAC) 100mL水50mLの混合溶媒中に溶解し、更に、炭酸カルシウム10重量部を加え、5℃以下に保つた。

次に、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェニル) フェニル] プロパン- [ビシクロ- (2・2・2) オクチニ- (7)-2・3・5・6-テトラカルボン酸-2:3, 5:6-ジイミド] 106 重量部をDMAC 400mL に溶解した溶液を、5℃以下で、上記臭化シアン溶液に、窒素ガス雰囲気中、搅拌下、滴下した。その後、5~20℃で四時間反応させた。

次いで、反応液を3000mLの冷却水中に投入し、反応物を析出させ、滤過、洗净した後、減圧下で一夜乾燥させ、本発明のジシアナミド系化合物〔A〕を得た。

<実施例7>

実施例6の2, 2-ビス [4-(4-アミノフェニル) フェニル] プロパン- [ビシクロ- (2・2・2) オクチニ- (7)-2・3・5・6-テトラカルボン酸-2:3, 5:6-ジイミ

(82)

D] 106 重量部の替りに、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン-[ビシクロ-(2・2・2)オクチン-(7)-2・3・5・6-テトラカルボン酸-2:3, 5:6-ジイミド] 120 重量部にした他は、実施例6と同じ条件で反応を行ない、本発明のジシアナミド系化合物(B)を得た。

<実施例8～18>

実施例1～5で得た、付加反応型イミド系化合物[A], [B], [C], [D]および[E]を保り上げ、これに、N, N'-4, 4'-ビスマレイミドジフェニルメタン、2, 2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン-[ビシクロ-(2・2・2)オクチン-(7)-2・3・5・6-テトラカルボン酸-2:3, 5:6-ジイミド]。

エポキシ化合物DEN438(フェノールノボラツク型エポキシ、チバ社製)。

(83)

並びに、硬化促進剤として、ジシアングニアミドとイミダゾール系2E4MZ-CN(四国化成社製)を、第1表に示した所定量配合した。次いで、この配合物に更に、カップリング剤として、エポキシシランKBM403(信越化学社製)0.8重量部と、アシレート型チタネート径S-181(日本ソーダ社製)3.2重量部、溶融石英ガラス粉40重量パーセント、平均粒径1μmの球状アルミナ40重量パーセント、触型剤としてヘキストワックスE2.5重量部を加えた。

次いで、75～85℃に加熱した8インチ径の二本ロールで八分間加熱混練した後、冷却し、粗粉碎して、目的の半導体封止用樹脂組成物を得た。

樹脂組成物を、180℃, 70kg/cm², 1.5分の条件でトランスファ成形した硬化物より、吸水率を測定した結果を第1表に示した。

また、この樹脂組成物を用いて、1MビットDRAMメモリLSIを、180℃, 70kg/cm², 1.5分の条件でトランスファ成形した。それぞれ五十個の樹脂封止型LSIを、121℃, 2気

(84)

圧過飽和水蒸気中〔プレツシャークツカーテスト(PCT)〕に所定時間放置後、取り出してLSIが電気的に正常に動作するか否かをチェックした。不良品については、それが、LSI素子上の金属(Ag)配線の腐食により生じたものであることの確認を行なつた。この不良率の発生状況の程度により、樹脂封止型LSIの耐湿信頼性を評価した。また、半田浴(260℃)に十五秒間没浸した後、上記と同じ耐湿信頼性の評価を行なつた。それらの結果を第1表に示す。

(85)

第 1 表

試験例	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	比較例
イミド系化合物(A)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
" (B)												
" (C)												
" (D)												
" (E)												
N,N'-4,4'-ビスマレイミドジフェニルメタン	50											50
2,2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル) ヘキサフルオロプロパン	50											50
2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロ パン		50										
2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロ パン-(ビシクロ-(2・2・2)-オクチナー(7)-2・3・ 5・6テトラカルボン酸-2:3・5:6ジイミド		50										25
エポキシ化合物 D E N 4 3 8			50									50
ジシシアヌンジアミノ-2-E 4 M Z - C N		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
イミダゾール-2-E 4 M Z - C N	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
吸水性 (%)	1.1	0.8	1.2	0.9	1.7	1.7	0.8	0.9	0.8	0.6	0.5	2.3
ガラス転移点(℃)	251	250	257	266	222	255	258	257	259	253	250	220
曲げ強さ (kg/cm)	a t 1	8 0	8 0	690	685	685	590	690	693	696	690	605
L S I の耐湿性 P C T 2 5 0 0 h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
不良率 (%)	P C T 3 0 0 0 h	2	0	1	0	1	5	2	0	0	0	0
半田溶融後の P C T 2 5 0 0 h	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	32
不良率 (%)	" 2 0 0 0 h	13	0	2	2	2	0	0	0	0	0	91
" 2 5 0 0 h	56	3	12	9	9	8	6	5	7	0	0	100

(86)

<実施例 19 ~ 29 >

実施例 1 と実施例 3 で得た、付加反応型イミド系化合物 [A] と [C]、並びに、実施例 6 と実施例 7 で得た付加反応型ジシアナミド系化合物 [A] と [B] を採り上げ、これらに、不飽和ポリエステル PS-518 (日立化成社製: スチレン 40 重量パーセント含む)、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、オルトジアリルビスフェノール F、2, 2-ビス [4-(4-マレイイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、トリアリルイソシアヌレート、並びに、硬化促進剤として、ベンゾグアナミン、ジシアンジアミド、ジクシリバーオキサイドを、第 2 表に示した所定量配合した。次いで、実施例 8 と同じ添加剤を加え同じ方法で半導体封止用樹脂組成物を得た後、実施例 8 の方法で硬化物及び樹脂封止型半導体装置を作成し、各種試験を行なつた。それらの結果を第 2 表に示した。

(87)

第 2 表

		実施例	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
添材並びに特性													
イミド系化合物	(A)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	25
"	(C)												
シジアナミド系化合物	(A)												
"	(B)												
不飽和ポリエチルフッ素 - S - 5 1 8	50												
2,2-ビス[4-(4-アミノフェニル)エニル]	20												
ヘキサフルオロプロパン													
オルト-ジアリルビスフェノールF	10	50											25
2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェニル)エニル]プロパン	20	50											
トリイソシアヌレート													50
ベンゾグアナミド	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	3
ジシアンジアミド	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ジクミルペーオキサイド	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
吸水率(%)	1.4	0.8	1.2	1.2	1.3	1.4	0.7	0.6	0.7	0.5	0.5	0.6	
ガラス転移点(℃)	180	252	253	249	250	177	233	236	238	248	254		
曲げ強さ(kg/cm)	at 1.80	310	640	616	604	597	315	622	614	592	626	617	
LSTの耐湿性	PCT 2500h	8	3	5	5	7	15	2	0	1	0	0	
不良率(%)	" 3000h	29	18	20	23	34	41	7	3	6	1	2	
半田浴没後	PCT 1500h	14	0	0	0	0	16	0	0	0	0	0	
不良率(%)	" 2000h	69	0	2	1	5	63	0	0	1	0	0	
	" 2500h	100	7	20	16	26	100	5	2	10	1	1	

(88)

<実施例 30>

スミエポキシESA-011（住友化学製ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量480）8.0重量部、実施例5のイミド系化合物〔E〕2.0重量部をメチルエチルケトン4.0重量部、N-メチルピロリドン4.0重量部に溶解させ、ジシアングニアミド1.6重量部、1,2,3-ベンゾトリアゾール（B7A）2.0重量部を添加し均一に溶解してエポキシ樹脂組成物を得た。この組成物をガラスクロス（カネボウ硝子機械社製KS-1600平版り）に含浸し、風乾後130℃に恒温炉中で25分間加熱することによりプリプレグを得た。

プリプレグ六層を160℃、100kg/cm²、20分の条件でプレス成形し、さらに180℃、60分恒温炉中で後硬化して積層板を得た。また、鋼板（古河電工社製32μm）とプリプレグ六層より、前述と同じ条件で鋼張り積層板を得た。得られたこれらの積層板をJIS-S-6481に準じて測定した。特性は次の通りである。

(89)

吸水率 0.5 重量パーセント (PCT 24時間後)

ピール強度 2.2 kg/cm (室温)

" 1.8 kg/cm (160℃)

誘電率 3.2 (室温)

<実施例 31>

実施例3のイミド系化合物〔C〕をトルエンN-メチル-2-ピロリドン等量混合液に溶解して、1重量%の樹脂溶液を調製した。この溶液を、多層（二層）配線絶縁膜として用いた場合の素子構造を、第2図、第3図に示した。

素子の構成は、Si素子基板上に、SiO₂絶縁層、ポリシリコン層、更に、第一層目のアルミニウム配線（4-I）を形成した後、樹脂被覆材料を塗布（スピナー使用）、焼付け（250℃、60分間）した（3-I）のうち、ポジレジストを塗布して、マルホールのバーニングを行なつた。次いで、CF₄-O₂を反応ガスとしてプラズマエッチした。次いでO₂を反応ガスとするプラズマアッシャーによってポジレジストを除去した。

次いで、第二層目のアルミニウム配線（4-II）

(90)

カーボンプラック

1 重量部

上記配合組成物を、70~80℃に加熱した二本ロールで十分間、混練した後、粗粉碎して封止用樹脂組成物を作成した。

この被覆を施された半導体素子は、樹脂封止の他、キヤン、半田融着セラミック、ガラスマルチラミックなどを用いた封止が採用出来る。

〔発明の効果〕

本発明の付加反応型イミド系化合物は、半導体封止材料として、十分適用可能なすぐれた成形加工性を持ち、しかも、硬化物は、耐熱性、耐湿性にすぐれている。また、その化合物をベースとした組成物で封止した半導体装置は耐熱性、耐湿性にすぐれている。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の樹脂組成物を被覆材として用いた樹脂封止型半導体装置の断面図、第2図及び第3図は、本発明の樹脂組成物を多層配線層間絶縁膜に用いた場合のLSIの部分断面図である。1…リード線、2…半導体素子、3…保護被覆樹

を形成した後、さらに、上述の樹脂液を塗布、焼付け（前述の条件と同じ）した。（3-II層）

なお、第2図は、第二層目の被覆樹脂として、ポリイミド樹脂（日立化成製PIQ）を用いた場合（五層）を示した。

本発明の半導体装置を、フェノールノボラツク樹脂を硬化剤としたエポキシ系樹脂成形材料を用いて樹脂パッケージしたメモリ用LSI製品（1MビットDRAMメモリ）は、85℃、85%相対湿度中でバイアス印加放電で、三千時間後も、A₁配線の腐食による断線故障の発生はなく、耐湿信頼性のすぐれたLSIを得た。

〔封着用エポキシ樹脂組成物〕

ノボラツク型エポキシ樹脂	100 重量部
フェノール～ホルムアルデヒド樹脂	55 重量部
イミダゾール系触媒	3 重量部
溶融石英ガラス粉	480 重量部
エポキシシラン	2 重量部
ヘキストワックス	2 重量部

(91)

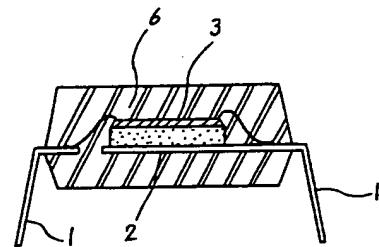
(92)

脂、5…縮合型ポリイミドPIQ、6…モールド樹脂、7…熱硬化膜。

代理人 弁理士 小川勝男

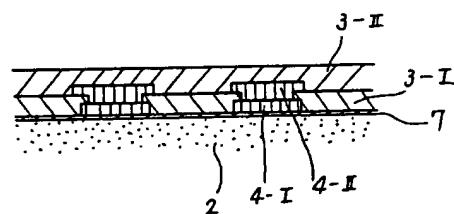


第 1 図



(93)

第 2 図



第 3 図

